PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-220494
(43)Date of publication of application : 09.08.1994

(51)Int.Cl. C11D 7/50
//(C11D 7/50
C11D 7:30
C11D 7:32)

(21)Application number : 05-010147
(22)Date of filing : 25.01.1993

(71)Applicant : DEITSUPUSOOLE KK
(72)Inventor : OSHIMA KATSUHIDE
TANAKA SHIGEMI

(54) CLEANING SOLVENT COMPOSITION

(57)Abstract:
PURPOSE: To obtain a new cleaning solvent composition having an excellent detergent effect as a substitute for chlorofluorocarbon and chlorine-containing solvents and another cleaning solvent composition excellent in stability.
CONSTITUTION: The cleaning solvent composition contains n-propyl bromide and/or isopropyl bromide, and another cleaning solvent composition is prepared by mixing this composition with at least one stabilizer selected from the group consisting of a nitroalkane, an ether, an epoxide and an amine.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	07.06.1994
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	2576933
[Date of registration]	07.11.1996
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

CLAIMS

[Claim(s)]
[Claim 1] n- bromination — a propyl — and/or — iso — bromination — the solvent constituent for washing characterized by containing a propyl
[Claim 2] The solvent constituent for washing containing at least one sort of stabilizers chosen from the group which consists of nitroalkanes, ether, epoxide, and amines according to claim 1.

[Translation done.]

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]
[0001]
[Industrial Application] this invention relates to the solvent constituent for washing used as an alternative solvent of chlorofluocarbon or a chlorine-based solvent.
[0002]
[Description of the Prior Art] Chlorofluocarbon and the chlorine-based solvent are used extensively until now, and the stabilization technology and the used technology of chlorofluocarbon or a chlorine-based solvent are developed variously. For example, the technology which adds the stabilizing agent chosen from the group which becomes the azeotropic mixture which contains TORIKURORO difluoroethane, a hydrocarbon, alcohol, a ketone, the ether, ester, etc. in JP,3-173835,A as stabilization technology from a nitro compound, phenols, amines, ether, amylenes, ester, organic phosphite, epoxide, furans, alcohols, ketones, and triazoles is indicated, However, establishment of the outstanding solvent for washing which the use is restricted from the environmental problem in recent years, and replaces chlorofluocarbon and a chlorine-based solvent with these, and its stabilization technology is desired. On the other hand, since it was inferior chemical stability and in respect of incombustibility compared with chlorofluocarbon or a chlorinated hydrocarbon, smell carbonizing-ized hydrogen was not used as a solvent for degreasing washing of various metal parts and plastics.
[0003]
[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, this invention aims at offering the new solvent constituent for washing which has the cleaning effect which was excellent as an alternative solvent of chlorofluocarbon or a chlorine-based solvent. this invention aims at offering the solvent constituent for washing excellent in stability again.
[0004]
[Means for Solving the Problem] this invention persons -- bromination -- the result which examined many things about the hydrocarbon -- n- bromination -- a propyl -- and -- iso -- bromination -- the propyl was fire retardancy, and the solvent power to various oil was very large, and it found out having the outstanding degreasing washing nature Moreover, although there is a fault that reactivity with a metal especially aluminum, or its alloy is very large and this reaction occurred also in ordinary temperature only with these solvents, when temperature was raised especially for steamy washing. aluminum was also violently corroded by becoming remarkable, reacting to the inside of a short time for 10 - 20 minutes with aluminum, and becoming dark-brown tar or carbide, and the problem that it dissolves completely was found out. However, even if it performed steamy washing, as a result of repeating research variously about the stabilizer which can work to stability for a long period of time, addition of the specific stabilizer acquired knowledge that reactivity with a metal is sharply improvable. this invention was made based on such knowledge. namely, this invention -- n- bromination -- a propyl -- and/or -- iso -- bromination -- the solvent constituent for washing characterized by containing a propyl is offered this invention offers the stable solvent constituent for washing which made at least one sort of stabilizers chosen from the group which becomes this solvent constituent for washing from nitroalkanes, ether, epoxide, and amines again contain.
[0005] As nitroalkanes used in this invention, kinds, such as a nitromethane, a nitroethane, 1-nitropropane, 2-nitropropane, and a nitrobenzene, or two sorts or more of mixture is raised. Kinds, such as 1, 2-dimethoxyethane, 1, 4-dioxane, diethylether, a diisopropyl ether, the SHIBUCHIRU ether, a trioxane, a methyl cellosolve, ethylcellosolve, an isopropyl cellosolve, an acetal, an acetone dimethyl acetal, gamma-butyrolactone, a methyl tert butyl ether, a tetrahydrofuran, and N-methyl pyrrole, or two sorts or more of mixture is raised as ether. As epoxide, kinds, such as EPIKUROHI drine compounds, a propylene oxide, butylene oxide, a cyclohexene oxide, a glycidyl methyl ether, a glycidyl meta-crate, a pentene oxide, a cyclopentene oxide, and a cyclohexene oxide, or two sorts or more of mixture is raised. As amines, a hexylamine, an octyl amine, a 2-ethylhexyl amine, A dodecyl amine, an ethyl butylamine, a hexyl monomethylamine, a butyl octyl amine, A dibutyl amine, an octadecyl monomethylamine, a triethylamine, tributylamine, A diethyl octyl amine, a tetradecyl dimethylamine, diisobutylamine, Diisopropylamine, pentylamine, N-methyl morpholine, an isopropylamine, A cyclohexylamine, a butylamine, an isobutyl amine, a dipropyl amine, A 2, 2, 2, 6-tetramethylpiperidine, N, and N-diaryl-P-phenylenediamine, Kinds, such as a diarylamine, an aniline, ethylenediamine, a propylenediamine, a diethylenetriamine, a tetraethylenepentamine, a benzylamine, dibenzylamine, a diphenylamine, and a diethyl hydroxy amine, or two sorts or more of mixture is raised.
[0006] In this invention, triazoles, such as acetylene series alcohol, such as a stabilizer of a chlorine-based hydrocarbon, amino alcohols, such as phenols, such as a phenol used and O-cresol, a monoethanolamine, a diethanolamine, and a triethanolamine, a methylbutynol, methyl cutting-pliers Norian, and propargyl alcohol, a benzotriazol, a benzotriazol (2-hydroxyphenyl), and a chlorobenzo triazole, can also be used as an auxiliary stabilizer out of the above-mentioned stabilizer. n- bromination -- a propyl -- iso -- bromination -- although the addition of a stabilizer required for stabilization of a propyl and its rate change with service conditions, such as a kind of oil adhering to the quality of the material of a washed object, and the washing method, and it can change over the latus range considerably -- n- bromination -- a propyl -- iso -- bromination -- it is 0.5 - 10 % of the weight preferably [using it in 0.1 - 15% of the weight of the range to the total weight of a propyl], and more preferably That is, there is an inclination for a stabilization effect to fall at 0.1% or less, and, on the other hand, it adds 15% or more because it is not economical. although it is effective even if it uses the above-mentioned stabilizer independently, it may be used, using together with two sorts, three sorts, or more than it, and it is total and, as for the addition, what is made into 0.1 - 15% of range is desirable
[0007]
[Effect of the Invention] The solvent constituent for washing of this invention is excellent, and degreasing washing nature can be used for it as alternative **** of a chlorofluocarbon chlorine-based solvent. Moreover, without corroding the metal of a washed object by adding a specific stabilizer, it is stabilized for a long period of time, and degreasing washing can be carried out good. Therefore, it can be used very suitable for washing, such as various metalworking articles and electronic parts. An example and the example of comparison explain this invention concretely below.
[0008]
[Example]
The solvent constituent for washing shown in example 1 table -1 was prepared, according to a method given in JIS-K1600, the piece of aluminum (JIS-H -4000, A1100P) has been arranged to each of the liquid phase section of the solvent constituent for washing, and the gaseous-phase section, the corrosion situation of the piece of a metal of 48 hours after was observed, and the following criteria estimated.
corrosion situation error-criterion O Change-less x A profit **** result with corrosion is shown in Table -1 with the result of the example of comparison. In addition, front Naka and n-propyl star's picture showed nPB and the isopropyl star's picture by IPB, and showed loadings as a weight ratio in ( ).
[0009] Moreover, the degreasing detergency was measured by the following methods.

SPCC mild steel board which carried out degreasing detergency-test **** clarification (50x100x0.3mm) The press oil (tradename Japan metal-working-fluid #640) was used as the application, and what passed [indoor neglect] on the 3rd was used as the test piece (the oil coating weight 200 - 300 mg/dm2). this test piece was made to flood with sample offering liquid at a room temperature for 2 minutes — back — drying -- a weight method — survival — an oil content — the amount was measured 2 mg/dm2 equivalent to trichloroethane The following was made good [a degreasing detergency].
Residual oil quantity 2 mg/dm2 Above x residual oil quantity 2 mg/dm2 Following O. [0010]
[Table 1] Table -1 . Corrosion Degreasing No. The solvent constituent for washing Situation Detergency 1 nPB (99.5)/nitromethane (0.5) O O 2 IPB(99) / nitromethane (1) O O 3 1 nPB (95)/2 Dimethoxyethane (5) O O 4 IPB(97) / EPIKUROHI drine compounds (3) O O 5 nPB(95) / diisopropylamine (5) O O 6 IPB(97) / nitromethane (2) / phenol (1) O O 7 nPB(97) / nitromethane (2) / triethanolamine (1) O O 8 IPB(97) / nitromethane (2) / methylbutynol (1) O O 9 IPB(97) / nitromethane (2) / benzotriazol (1) O O 10 1 nPB(97) / nitromethane (2) / 2 Dimethoxyethane (1) O O11 IPB(97) / nitromethane (2) / diisopropylamine (1) O O 13 O
<SCRIPT LANGUAGE="JavaScript" TYPE="text/javascript"> nPB (100) x O14 IPB (100) x

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁（ＪＰ） (12)特許公報（Ｂ２） (11)特許番号
第2576933号
(45)発行日 平成９年(1997)１月29日 (24)登録日 平成８年(1996)11月７日

(51)Int.Cl.[6]	識別記号	庁内整理番号	ＦＩ	技術表示箇所
C11D 7/50			C11D 7/50	
7/30			7/30	
//(C11D 7/50				
7:28				
7:30				

請求項の数１(全３頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5－10147
(22)出願日 平成５年(1993)１月25日
(65)公開番号 特開平6－220494
(43)公開日 平成６年(1994)８月９日

(73)特許権者 000109657
ディップソール株式会社
東京都中央区京橋３丁目２番17号
(72)発明者 大島 勝美
東京都台東区小島２－５－６
(72)発明者 田中 茂実
千葉県千葉市美浜区高洲２－８－４－207
(74)代理人 弁理士 中村 稔 (外７名)
審査官 塩口 尚良
(56)参考文献 特開 平２－185597（ＪＰ，Ａ）
特開 平２－206837（ＪＰ，Ａ）
特開 平６－126591（ＪＰ，Ａ）

(54)【発明の名称】 洗浄用溶剤組成物

1

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】 (a)ｎ－臭化プロピル及びノルマイソ臭化プロピル及び(b)ニトロアルカン類、エーテル類、エポキシド類及びアミン類からなる群から選ばれる少なくとも１種の安定剤を含有し、フッ素系溶剤及び塩素系溶剤を含有しないことを特徴とする洗浄用溶剤組成物。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】本発明は、フロンや塩素系溶剤の代替溶剤として使用する洗浄用溶剤組成物に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】フロンや塩素系溶剤は、これまで広範に使用されており、フロンや塩素系溶剤の安定化技術や使

2

用技術が種々開発されている。例えば、安定化技術としては、特開平３－１７３８３５号公報に、トリクロロフルオロエタンと臭化水素、アルコール、ケトン、エーテル、エステルなどを含む共沸混合物に、ニトロ化合物、フェノール類、アミン類、エーテル類、アミレン類、エステル類、有機ホスファイト類、エポキサイド類、フラン類、アルコール類、ケトン類及びトリアゾール類からなる群から選ばれる安定化剤を添加する技術が開示されている。しかしながら、フロンや塩素系溶剤は、近年の環境問題からその使用が制限されており、これらに替わる優れた洗浄用溶剤及びその安定化技術の確立が望まれている。一方、臭化炭化水素は、フロンや塩素化炭化水素に比べて、化学的安定性、不燃性の点で劣るため、各種金属部品製やプラスチックの脱脂洗浄用溶剤として使用されていなかった。

3

【０００３】
【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、フロンや塩素系溶剤の代替溶剤として優れた洗浄効果を有する新規な洗浄用溶剤組成物を提供することを目的とする。本発明は、又、安定性に優れた洗浄用溶剤組成物を提供することを目的とする。
【０００４】
【課題を解決するための手段】本発明者らは、臭化炭化水素について種々検討した結果、ｎ－臭化プロピル及びイソ臭化プロピルは概ね性能であり、各種溶剤に対する溶解力が非常に大きく、かつ優れた脱脂洗浄性を有していることを見いだした。又、これらの溶剤だけでは、金属、特にアルミニウムまたはその合金との反応性が非常に大きいという欠点があり、この反応は常温においても起るが、特に蒸気洗浄のために温度を上げると顕著となり１０～２０分の短時間の内にアルミニウムと反応し黒褐色のタールまたは炭化物となり、アルミニウムも激しく腐食され、完全に溶解するとの問題を見いだした。しかしながら、蒸気洗浄を行なっても長期間安定に作業可能な安定剤について種々研究を重ねた結果、特定の安定剤を添加すると金属との反応性を大幅に改良できるとの知見を得た。本発明は、このような知見に基づいてなされたものである。すなわち、本発明は、ｎ－臭化プロピル及び/又はイソ臭化プロピルを含有することを特徴とする洗浄用溶剤組成物を提供する。本発明は、又、この洗浄用溶剤組成物に、ニトロアルカン類、エーテル類、エポキシド類及びアミン類からなる群から選ばれる少なくとも１種の安定剤を含有させた安定な洗浄用溶剤組成物を提供する。
【０００５】本発明において使用するニトロアルカン類としては、ニトロメタン、ニトロエタン、１－ニトロプロパン、２－ニトロプロパン、ニトロベンゼンなどの一種又は二種以上の混合物があげられる。エーテル類としては、２－ジメトキシエタン、１，４－ジオキサン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、トリオキセン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、イソプロピルセロソルブ、アセタール、アセトンジメチルアセタール、ヘプタナラクトン、メチル第三ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、Ｎ－メチルピロールなどの一種又は二種以上の混合物があげられる。エポキシド類としては、エピクロヒドリン、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、グリジジルメチルエーテル、グリジジルメタクレート、ペンテンオキシド、シクロペンテンオキシド、シクロヘキセンオキシドなどの一種又は二種以上の混合物があげられる。アミン類としては、ヘキシルアミン、オクチルアミン、２－エチルヘキシルアミン、ドデシルアミン、エチルブチルアミン、ヘキシルメチルアミン、ブチルオクチルアミン、ジブチルアミン、オクタデシルメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジエ

4

チルオクチルアミン、テトラデシルジメチルアミン、ジイソブチルアミン、ジイソプロピルアミン、ペンチルアミン、Ｎ－メチルモルホリン、イソプロピルアミン、シクロヘキシルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、ジプロピルアミン、２，２，２，６－テトラメチルピペリジン、Ｎ，Ｎ－ジアリルム－Ｐ－フェニレンジアミン、ジアリルアミン、アニリン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、ベンジルアミン、ジベンジルアミン、ジフェニルアミン、ジエチルヒドロキシアミンなどの一種又は二種以上の混合物があげられる。
【０００６】本発明では、上記安定剤の外に、塩素系炭化水素の安定剤と使用されるフェノール、Ｏ－クレゾールなどのフェノール類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのエノアミルアルコール、メチルブチノール、メチルペンチノール、プロパギルアルコールなどのアセチレン系アルコール、ベンゾトリアゾール、（２－ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール、クロロベンゾトリアゾールなどのトリアゾール類を補助安定剤として使用することもできる。ｎ－臭化プロピル、イソ臭化プロピルの安定化に必要な安定剤の添加量およびその割合は、被洗浄物の材質に付着している油の種類や洗浄方法などの使用条件によって異なり、かなり広い範囲にわたって変えることができるが、ｎ－臭化プロピルやイソ臭化プロピルの全重量に対して０.１～１５重量％の範囲で使用するのが好ましく、より好ましくは０.５～１０重量％である。つまり、０.１％以下では安定化効果が低下する傾向があり、一方、１５％以上添加するのは経済的でないからである。上記安定剤は、単独で使用しても効果はあるが、２種、３種又はそれ以上と併用して使用してもよく、その添加量はトータルで０.１～１５％の範囲にするのが好ましい。
【０００７】
【発明の効果】本発明の洗浄用溶剤組成物は、脱脂洗浄性を有し、フロン塩素系溶剤の代替溶剤として使用することができる。又、特定の安定剤を添加することにより、被洗浄物の金属を腐食することなく、長期間安定して良好に脱脂洗浄することができる。従って、各種金属加工品や電子部品などの洗浄用に極めて好適に使用できる。つぎに本発明を実施例および比較例により具体的に説明する。
【０００８】
【実施例】
実施例１
表－１に示す洗浄用溶剤組成物を調製し、ＪＩＳ－Ｋ１６００に記載の方法に従い、洗浄用溶剤組成物の液相部及び気相部の各々にアルミニウム片（ＪＩＳ－Ｈ－４０００、Ａ１１００Ｐ）を配置し、４８時間後の金属片の腐食状況を観察し、次の基準で評価した。
腐食状況評価基準

5　　6

○　変化なし
×　侵食あり
得られた結果を、比較例の結果とともに表－１に示す。
尚、表中、ｎ－プロピルブロマイドは、ｎＰＢ、イソプロピルブロマイドは、ＩＰＢで示し、かつ配合量を（　）内に重量比として示した。

【０００９】また脱脂洗浄力を以下の方法で測定した。

脱脂洗浄力試験

予め精浄したＳＰＣＣ軟鋼板（５０×１００×０.３ｍｍ）にプレス油（商品名日本工作油＃６４０）を塗布、室内放置３日経過したものを試験片とした（油付着量２００～３００mg/dm²）。この試験片を沸騰液に、室温で２分浸漬させた後乾燥し、重量法により残存油分量を測定した。トリクロロエタンと同等の2mg/dm² 以下を脱脂洗浄力良好とした。

残存油分量　2mg/dm² 以上　×
残存油分量　2mg/dm² 以下　○

【００１０】

【表１】　　表－１

No.	洗浄用溶剤組成物	侵食状況	脱脂洗浄力
1	nPB(99.5)/ニトロメタン(0.5)	○	○
2	IPB(99)/ニトロメタン(1)	○	○
3	nPB(95)/1,2 ジメトキシエタン(5)	○	○
4	IPB(97)/ニピクロヒドリン(3)	○	○
5	nPB(95)/ジイソプロピルアミン(5)	○	○
6	IPB(97)/ニトロメタン(2)/フェノール(1)	○	○
7	nPB(97)/ニトロメタン(2)/トリエタノールアミン(1)	○	○
8	IPB(97)/ニトロメタン(2)/メチルブチノール(1)	○	○
9	IPB(97)/ニトロメタン(2)/ベンゾトリアゾール(1)	○	○
10	nPB(97)/ニトロメタン(2)/1,2 ジメトキシエタン(1)	○	○
11	IPB(97)/ニトロメタン(2)/ジイソプロピルアミン(1)	○	○
13	nPB(100)	×	○
14	IPB(100)	×	○

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶　　識別記号　　庁内整理番号　　Ｆ１　　技術表示箇所
Ｃ１１Ｄ　7:32)